

・從未技術記載

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-199753

(43) 公開日 平成11年(1999)7月27日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>C 08 L 61/14  
B 42 B 27/42  
C 08 K 5/521  
C 08 L 61/34

識別記号

101

F I  
C 08 L 61/14  
B 32 B 27/42  
C 08 K 5/521  
C 08 L 61/34

101

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全4頁)

(21) 出願番号

特願平10-11902

(71) 出願人 390022415

東芝ケミカル株式会社

東京都港区新橋3丁目3番9号

(22) 出願日

平成10年(1998)1月5日

(72) 発明者 鈴木 敏秋

埼玉県川口市相模5丁目14番25号 東芝ケ  
ミカル株式会社川口工場内

(74) 代理人 弁理士 諸田 英二

(54) 【発明の名称】 積層用難燃性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 本発明の難燃性樹脂組成物は、ハロゲン系難燃剤を含有しないにもかかわらず難燃性の基準を満たし、環境安全性に優れており、紙・フェノール樹脂鋼張積層板用に好適なものである。

【解決手段】 (A) メラミン変性フェノールホルムアルdehyド樹脂30~80重量%、および(B) 縮合型リン酸エス・ル10~50重量%を含有してなることを特徴とする積層用難燃性樹脂組成物である。

(2)

特開平11-199753

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) メラミン変性フェノールホルムアルデヒド樹脂30~80重量%、および(B) 縮合型リン酸エステル10~50重量%を含有してなることを特徴とする積層用難燃性樹脂組成物。

【請求項2】 (B) 縮合型リン酸エステルの融点が80℃以上である請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ハロゲン系難燃剤を使用しない、環境安全性に優れた積層用の難燃性樹脂組成物に関するもの。

## 【0002】

【従来の技術】 近年の電子機器の発達は目覚ましく、また多様化しており、そこに使用されている電子部品材料についても種々の厳しい条件が課せられるようになってきている。T.V.、V.T.R等に使用される紙・フェノール樹脂鋼張積層板に対しても、安全性の面から難燃性の問題がクローズアップされ、フェノール樹脂を難燃化することが行われている。この難燃化は複合系の元素で行われており、現在、Br-P-N系が主体となっている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、この難燃化の主元となっているハロゲンは、燃焼時にハロゲン化水素やハロゲンガスを発生する。このハロゲン系ガスは有毒でため、人体への安全性の面から、これらのガスを発生しない難燃化が望まれていた。

【0004】 また、リン酸エステル用いる難燃化を考えられら。従来一般に使用されたリン酸エステルには、例えば、トリフェニルfosfate、トリクレジルfosfate、トリフェニルfosfate、トリキシレノールfosfate、クレジルジフェニルfosfate等が挙げられる。しかし、これらのリン酸エステルは、多量に加えると、特に吸湿性および半田耐熱性が極端に低下する。

【0005】 本発明は、上記の事情に鑑みてなされたもので、ハロゲン系難燃剤を含まずに難燃性の基準を満たし、環境安全性に優れた紙・フェノール樹脂鋼張積層板用の難燃性樹脂組成物を提供しようとするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記の目的を達成しようと鋭意研究を重ねた結果、難燃化をN-P系とし、特にPとして後述の縮合型リン酸エステルを用いた組成物が上記の目的を達成できることを見いだし、本発明を完成したものである。

## 【0007】 即ち、本発明は、(A) メラミン変性フェノールホルムアルデヒド樹脂30~80重量%、および

(B) 縮合型リン酸エステル10~50重量%を含有してなることを特徴とする積層用難燃性樹脂組成物である。

## 【0008】 以下、本発明を詳細に説明する。

## 【0009】 本発明に用いる(A) メラミン変性フェノ

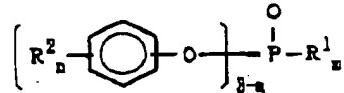
ールホルムアルデヒド樹脂としては、例えは①フェノール、クレゾール、キシレノール、ブチルフェノール、ノニルフェノールのようなフェノール類、メラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミナン、ホルムグアナミンのようなメラミン類およびホルムアルデヒドの共縮合物、②上記①の共縮合物と、フェノール類とホルムアルデヒドとの縮合物すなわち一般のフェノール樹脂との混合物、③フェノールホルムアルデヒド縮合物とメラミン類とホルムアルデヒドとの縮合物との混合物をいい、これらを桐油、異性化アマニ油等で変性したものが含まれる。これらのメラミン変性フェノールホルムアルデヒド樹脂においては、メラミン類の配合割合、すなわち、変性の度合いが窒素含有率の多少につながり、これが難燃性や積層板としての諸特性に大きく影響する。十分な難燃性を示し、積層板に求められる種々の特性を満足させるために、メラミン変性フェノールホルムアルデヒド樹脂における窒素含有率は2~30重量%であることが望ましい。メラミン変性フェノールホルムアルデヒド樹脂の配合割合は、全体の組成物 [(A)+(B)] に対して30~80重量%含有することが望ましい。

【0010】 本発明に使用する(B) 縮合型リン酸エステルは、リン酸エステルを縮合させて高融点としたものである。本発明においては、リン酸エステルが吸湿性および半田耐熱性を低下させるという重大欠点を改善するために高融点にしたものであって、特に縮合型リン酸エステルの融点が80℃以上であるものが最適である。

【0011】 縮合させるリン酸エステルとしては、特に次の一般式のものが好適であるが、該一般式以外のものも使用できる。

## 【0012】

## 【化1】



(但し、式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>はアルキル基を、nは0又は1~3の整数を、nは0又は1~2の整数を、それぞれ表す)

縮合に使用されるリン酸エステルの具体的な化合物としては、トリフェニルfosfate、トリクレジルfosfate、トリキシレニルfosfate、クレジルジフェニルfosfate、キシレニルジフェニルfosfate、トリス(イソプロピルフェニル)fosfate、トリノニルfosfate、ノニルジフェニルfosfate等が挙げられる。

【0013】 この縮合型リン酸エステルの配合割合は、組成物 [(A)+(B)] に対して2~30重量%含有するように配合することが望ましい。配合量が2重量%未満では組成物の難燃性の向上に効果なく、また、30重量%を超えると半田耐熱性等が低下し好ましくない。

(3)

特開平11-199753

4

3

【0014】本発明の難燃性樹脂組成物はメラミン変性フェノールホルムアルデヒド樹脂、縮合型リン酸エステルを必須成分とするが、本発明の目的に反しない限りにおいて他の成分を添加配合することができる。

【0015】本発明の難燃性樹脂組成物は、上述した各成分を混合して容易に製造することができるが、これらを有機溶剤に溶解希釈したものを、クラフト紙等に含浸させ、加工紙をつくりこれを複数枚積層した後、加熱加圧によって成形することによって、ハロゲンを含まずに難燃性を達成し、かつ諸特性の優れた銅張積層板を得るこ  
10 とができた。

【0016】

【作例】本発明の難燃性樹脂組成物は、メラミン変性フェノールホルムアルデヒド樹脂、縮合型リン酸エステルのそれぞれ特定量を必須成分としたことによって、ハロゲン性燃剤を用いることなく、難燃性、半田耐熱性、引剥がし強さの優れた組成物を得ることができた。

【0017】

【実施例】本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるもので  
20 はない。

【0018】実施例1

コンビンサ付き四つ口フラスコに、メラミン 126 g、37%ホルマリン 243 g を仕込み、トリエチルアミンを添加して pH 9 に調節した後、攪拌しつつ 90°C に加熱して、この温度で 30 分間反応させた。次いで、これにフェノール 138 g と 37% ホルマリン 308 g を加え、環流反応で 2 時間反応させた後、減圧脱水し、メタノールで希釈して樹脂固形分 55%、粘度 1.9 ポイズ (25°C)、ゲル化時間 1 分 15 秒 (150°C) の均一なメラミン変性フェノールホルムアルデヒド樹脂の溶液を得た。  
30

【0019】この溶液に、その樹脂分に対して 20 重量% の縮合型リン酸エステル PX-202 (大八化学工業社製、商品名: 融点 182 ~ 183 °C) を添加混合し、ゲル化時間 3 分 30 秒 (150 °C) の難燃性樹脂組成物溶液を製造した。

【0020】実施例2

コンビンサ付き四つ口フラスコに、ベンゾグアナミン 87 g、フェノール 113 g、および 37% ホルマリン 349 g

を仕込み、モノエチルアミンを添加して pH 6 に調節した後、攪拌しつつ加熱して 4 時間反応させた。次いでこれを減圧脱水し、メタノールで希釈して樹脂固形分 55%、粘度 1.5 ポイズ (25°C) の均一なメラミン変性フェノールホルムアルデヒド樹脂の溶液を得た。

【0021】この溶液に、その樹脂分に対して 25 重量% の縮合型リン酸エステル PX-202 (大八化学工業社製、商品名: 融点 182 ~ 183 °C) を添加混合し、ゲル化時間 4 分 (150 °C) の難燃性樹脂組成物溶液を製造した。

【0022】比較例1

実施例 1 で得られたメラミン変性フェノールホルムアルデヒド樹脂の溶液に、10 重量% のクレジルジフェニルフォスフェート (CDP) と 25 重量% のピロガード SR-990 (第一工業製薬社製、呉羽系難燃剤、商品名) を添加混合し、ゲル化時間 3 分 (150 °C) の難燃性樹脂組成物溶液を製造した。

【0023】比較例2

実施例 1 で得られたメラミン変性フェノールホルムアルデヒド樹脂の溶液に、55 重量% の CDP を添加混合し、ゲル化時間 4 分 30 秒 (150 °C) の難燃性樹脂組成物溶液を製造した。

【0024】比較例3

実施例 1 で得られたメラミン変性フェノールホルムアルデヒド樹脂の溶液に、10 重量% の CDP を添加混合し、ゲル化時間 2 分 (150 °C) の難燃性樹脂組成物溶液を製造した。

【0025】実施例 1 ~ 2 および比較例 1 ~ 3 で製造した難燃性樹脂組成物溶液を、いずれも 10 ミルスのクラフト紙に含浸塗布し、樹脂含浸量 50 重量%、レジンフロー 8% の加工紙を得た。この加工紙 8 枚と接着剤付銅箔 1 枚を重ね合わせ、170 °C, 100 kg/cm<sup>2</sup> の加熱加圧条件で 75 分間成形し、厚さ 1.6 mm の銅張積層板を製造した。これらの銅張積層板について耐燃性、引剥がし強さ、半田耐熱性、打抜加工性、ハロゲンガス発生の有無の試験を行ったのでその結果を表 1 に示した。本発明の効果を確認することができた。

【0026】

【表1】

(4)

特開平11-199753

6

5

特性 例	実験例		比較例		
	1	2	1	2	3
耐燃性	94V-0	94V-0	94V-0	94V-0	94V-1
耐燃性燃焼時間 (秒)	20	25	20	48	225
引剥がし強さ (kN/m)	1.8~2.0	1.8~2.0	1.8~2.0	1.1~1.2	2.3~2.5
半田耐熱性 [260 °C] (秒)	25~30	25~30	25~30	10~15	20~25
打抜加工性 <sup>*</sup> (°C)	40~70	40~70	40~70	40~60	80~100
燃焼時ハロゲン ガス発生の有無	無	無	有	無	無

\*1 : 試験金型の 1.78 ピッチ IC 間におけるクラック発生臨界温度及び打抜き穴仕上りの判定による。

【0027】

【発明の効果】 以上の説明および表1から明らかなように、本発明の難燃性樹脂組成物は、ハロゲン系難燃剤を

含有しないにもかかわらず難燃性の基準を満たし、環境安全性に優れており、紙・フェノール樹脂鋼張積層板用に好適なものである。